

2001-114560

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonleaded piezoelectric porcelain composition having a small grain size, a large mechanical quality factor Q_m and a large frequency constant.

SOLUTION: The piezoelectric porcelain compositions are expressed by the following (A)-(D): (A) a composition expressed by $(1-x)[(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3]-xLMnO_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.05$, $0.80 \leq y \leq 0.97$, $0.98 \leq z \leq 1$, R is one or more elements of Nb, Ta or Sb, L is one or more elements of Y, Er, Ho, Tm, Lu or Yb); (B) a composition obtained by adding one or more elements selected from Mn, Cr or Co in amount of 0.01-1 wt.% based on oxide to the $(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3$; (C) a composition expressed by $(1-x)[(Na_{1-w}K_w)_zRO_3]-xLMnO_3$, ($0.2 \leq w \leq 0.8$); and (D) a composition comprising $(Na_{1-w}K_w)_zRO_3$ including same additive of the composition (B).

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114560

(P2001-114560A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	FI	テ-マ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-295012

(22)出願日 平成11年10月18日(1999.10.18)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 西田 正光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高橋 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【課題】 無鉛で、結晶粒径が小さく、機械的品質係数 Q_m が大きく、しかも周波数定数が大きい圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 以下(A)～(D)いずれかの圧電磁器組成物とする。(A) $(1-x) [(Li_{1-y}Na_y)_2RO_3] - xLMnO_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.05$, $0.80 \leq y \leq 0.97$, $0.98 \leq z \leq 1$, RはNb, Ta, Sbの少なくとも1種、LはY, Er, Ho, Tm, Lu, Ybの少なくとも1種)で表される組成物。(B) $(Li_{1-y}Na_y)_2RO_3$ に、Mn, CrおよびCoの少なくとも一種を酸化物換算で0.01～1重量%の範囲内で添加した組成物。(C) $(1-x) [(Na_{1-w}K_w)_2RO_3] - xLMnO_3$ ($0.2 \leq w \leq 0.8$)で表される組成物。(D) $(Na_{1-w}K_w)_2RO_3$ に、上記(B)と同様に添加物を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(1-x) [(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3] - xLMnO_3$ (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素、LはY、Er、Ho、Tm、LuおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 請求項1記載の圧電磁器組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】 一般式： $(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3$ (ただし、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項4】 一般式： $(1-x) [(Na_{1-w}K_w)_zRO_3] - xLMnO_3$ (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.2 \leq w \leq 0.8$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素、LはY、Er、Ho、Tm、LuおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項5】 請求項4記載の圧電磁器組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項6】 一般式： $(Na_{1-w}K_w)_zRO_3$ (ただし、 $0.2 \leq w \leq 0.8$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧電セラミックスフィルタ、圧電セラミックス発振子、アクチュエータ、圧電トランス、各種センサ等、圧電素子の材料として有用な圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、圧電セラミックス材料としては、 $PbTiO_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸鉛系セラミックス、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックス、または様

々な複合ペロブスカイト組成物、例えば $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 等を何種類か固溶する多成分系圧電磁器組成物が使われてきた。これらの組成物では成分の組成比を選ぶことにより用途に応じた様々な特性の圧電磁器を得ることができる。これらの圧電セラミックスは、セラミックフィルタ、圧電ブザー、圧電点火栓、超音波振動子等に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックスは、周波数定数が $2000\text{Hz} \cdot \text{m}$ 程度と小さいため、 10MHz 程度以上の厚み縦振動の共振子では、素子の厚みが 0.2mm 以下となって加工が困難であった。また、上記従来の材料は、主成分として多量の鉛を含んでいるため、環境保護の観点から望ましくない。また、上記従来の材料は、結晶粒径が大きいため高周波の発振子等に使用することは困難であった。また、圧電磁器には、機械的品質係数 Q_m (以下、「機械的Q」という。)が高いことが望まれている。

【0004】 そこで、本発明は、通常の焼成方法で製造が容易であって、鉛を含まず、周波数定数が大きく、結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが高い圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の第1の圧電磁器組成物は、一般式： $(1-x) [(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3] - xLMnO_3$ (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素、LはY、Er、Ho、Tm、LuおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されることを特徴とする。

【0006】 また、本発明の第2の圧電磁器組成物は、一般式： $(Li_{1-y}Na_y)_zRO_3$ (ただし、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする。

【0007】 また、本発明の第3の圧電磁器組成物は、一般式： $(1-x) [(Na_{1-w}K_w)_zRO_3] - xLMnO_3$ (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.2 \leq w \leq 0.8$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素、LはY、Er、Ho、Tm、LuおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されることを特徴とする。

【0008】 また、本発明の第4の圧電磁器組成物は、一般式： $(Na_{1-w}K_w)_zRO_3$ (ただし、 $0.2 \leq w \leq 0.8$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、RはNb、TaおよびSb

から選ばれる少なくとも1種の元素)で表される組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加したことを特徴とする。

【0009】上記第1および第3の圧電磁器組成物に、Mn、CrおよびCoから選ばれる少なくとも一種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内となるように添加してもよい。

【0010】本発明においてxの範囲を0.001~0.05としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。機械的Qは、発振子等の用途では、損失を少なくするために大きいことが好ましい。xは0.005以上がさらに好ましく、0.03以下が特に好ましい。

【0011】また、本発明において、Mn、CrおよびCoの少なくとも一種の添加量を MnO_2 、 Cr_2O_3 またはCoOに換算して0.01~1重量%の範囲内としたのは、上記と同様、この範囲外では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。これら金属の添加量は、上記と同様に換算して0.1重量%以上がさらに好ましく、0.5重量%以下が特に好ましい。

【0012】また、本発明において、yの範囲を0.80~0.97、またはwの範囲を0.2~0.8としたのは、この範囲外では焼結性が劣るからである。yは0.83以上がさらに好ましく、0.93以下が特に好ましい。wは0.4以上がさらに好ましく、0.6以下が特に好ましい。

【0013】また、本発明において、zの範囲を0.98~1としたのは、zが0.98未満では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。

【0014】さらに特に限定するものではないが、本発明においては、上記Rは少なくともNbを含むことが好ましく、Nbを主成分とすることがさらに好ましい。ま

(表1)

試料 番号	組成 z	y	L	x	添加物 種類 重量%	結晶 粒径 [μm]	誘電率	結合 係数 kt	機械的 Q
1*	0.99	0.88	-	-		46	116	0.32	290
2	0.99	0.88	Y	0.001		13	121	0.35	420
3	0.99	0.88	Y	0.005		2.3	125	0.38	810
4	0.99	0.88	Y	0.02		1.5	133	0.44	920
5	0.99	0.88	Y	0.05		1.4	244	0.35	450
6	0.99	0.88	Er	0.01		3.7	111	0.39	550
7	0.99	0.88	Er	0.02		1.1	122	0.45	860
8	0.99	0.88	Ho	0.005		5.6	115	0.41	510
9	0.99	0.88	Ho	0.02		1.3	113	0.48	790
10	0.99	0.88	Tm	0.01		2.5	115	0.42	1020

た、上記Lは、Y、ErおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素がさらに好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の圧電磁器組成物の好ましい実施形態を、圧電磁器組成物の製造例により説明する。

【0016】原料として、 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、CoO、 Cr_2O_3 および Mn_2O_4 を準備し、これらから適宜選択した原料からなる粉体を表1および表2に示す組成比となるように秤量した。次いで、秤量した原料粉体をボールミルを用いてエタノールとともに20時間混合し、乾燥させた後、750~1100℃で2時間仮焼した。得られた仮焼体を粗粉碎した後、ボールミルを用いてエタノールで15時間粉碎した。乾燥後、有機バインダーを加えて造粒し、直径13mm、厚さ1mmの円板状の圧粉体に70MPaで加圧成形した。これを900~1250℃の温度で1時間焼成した。焼成後、各組成で最大密度を有する磁器を厚さ0.35mmに研磨した後、その両面にCr-Auの蒸着電極を施した。この素子を100~200℃のシリコンオイル中で、両電極間に3~7kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。

【0017】以上の工程により作製した磁器組成物について、平均結晶粒径、誘電率、厚み縦振動の電気機械結合係数kt、機械的Qを測定した。結果を表1および表2に示す。なお、表中の係数(x、y、z、w)および元素Lは、上記組成式に従う(表1において、 $(1-x)[(\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y)_2\text{RO}_3] - x\text{LMnO}_3$ 、表2において、 $(1-x)[(\text{Na}_{1-w}\text{K}_w)_2\text{RO}_3] - x\text{LMnO}_3$)。ただし、ここでは式中の元素RはNbである。また、表中、添加物の欄の重量%の表示は、組成物全体に占める添加物の含有量である。

【0018】

11	0.99	0.88	Lu	0.01			5.1	123	0.34	740
12	0.99	0.88	Yb	0.02			2.3	119	0.48	780
13	1.00	0.88	Y	0.02			4.5	127	0.42	820
14	0.98	0.88	Y	0.02			5.2	117	0.39	570
15	0.99	0.88	-	-	MnO ₂	0.2	5.1	117	0.34	420
16	0.99	0.88	-	-	Cr ₂ O ₃	0.2	2.3	119	0.37	370
17	0.99	0.88	-	-	CoO	0.2	7.3	113	0.40	380
18	0.99	0.88	Y	0.02	MnO ₂	0.2	1.1	117	0.40	1280
19	0.99	0.88	Er	0.02	Cr ₂ O ₃	0.2	0.9	116	0.39	1190
20	0.99	0.88	Yb	0.02	CoO	0.2	1.2	121	0.42	1120

【0019】

(表2)

試料 番号	z	組成 w	L	x	添加物 種類 重量%	結晶 粒径 [μm]	誘電率	結合 係数 kt	機械的 Q
21*	0.99	0.45	-	-		17	479	0.32	87
22	0.99	0.45	Y	0.001		1.4	465	0.36	220
23	0.99	0.45	Y	0.005		1.0	473	0.41	430
24	0.99	0.45	Y	0.02		0.6	454	0.42	510
25	0.99	0.45	Y	0.05		1.2	483	0.38	380
26	0.99	0.45	Er	0.01		1.8	492	0.46	330
27	0.99	0.45	Er	0.02		0.5	481	0.41	420
28	0.99	0.45	Ho	0.01		1.9	509	0.37	220
29	0.99	0.45	Ho	0.02		0.9	501	0.35	310
30	0.99	0.45	Tm	0.01		1.5	488	0.42	450
31	0.99	0.45	Lu	0.02		1.1	494	0.37	390
32	0.99	0.45	Yb	0.02		0.8	499	0.38	380
33	1.00	0.45	Yb	0.02		2.5	512	0.36	220
34	0.98	0.45	Yb	0.02		4.1	487	0.34	230
35	0.99	0.45			MnO ₂ 0.2	2.8	475	0.37	420
36	0.99	0.45			Cr ₂ O ₃ 0.2	2.1	491	0.34	230
37	0.99	0.45			CoO 0.2	3.3	499	0.38	260
38	0.99	0.45	Y	0.02	MnO ₂ 0.2	0.6	487	0.44	780
39	0.99	0.45	Er	0.02	Cr ₂ O ₃ 0.2	0.7	501	0.43	650
40	0.99	0.45	Yb	0.02	CoO 0.2	0.6	512	0.42	510

【0020】なお、表1および表2において、*印を付した試料1および試料21は、本発明の範囲外である比較例として製造した圧電磁器組成物である。

【0021】上記試料のすべてについて、厚み縦振動の周波数定数Ntは2700～3200Hz・mの範囲内であった。これは、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器の値の約1.5倍に相当する。

【0022】上記結果から明らかなように、比較例(試料1および21)を除く試料2～20および22～40では、平均結晶粒径が15μm以下であり、かつ機械的Qが200以上である圧電磁器組成物が得られた。特

に、試料2を除く圧電磁器組成物では、平均結晶粒径が10μm以下であった。また、試料22を除く圧電磁器組成物では、機械的Qが300以上であった。このように、本発明によれば、機械的Qが大きく、結晶粒径が小さい圧電磁器組成物を提供できる。

【0023】ただし、本発明の圧電磁器組成物は、上記具体例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した数値範囲、元素であれば、上記と同様、有用な効果が得られる。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

無鉛であって、製造が容易であり、微小結晶粒径であり、機械的Qが大きく、周波数定数大きい圧電磁器組成物を提供することができる。本発明の圧電磁器組成物は、機械的Qが高く結晶粒径が小さいため、低損失の高周波用共振子に特に適している。周波数定数も、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器組成物の約1.5倍程度にも達する程度に大きいため、同じ周波数の厚み縦振

動の共振子では、その厚みが従来の約1.5倍になる。このため、高周波帯域での応用については特に有用な効果が得られる。また、本発明の圧電磁器組成物は、結合係数が大きいため、加速度センサ、各種センサー、アクチュエータ等に特に好適である。さらに、本発明の圧電磁器組成物は、鉛を含まないため、環境保護の観点からも好ましい。

フロントページの続き

(72) 発明者 奥山 浩二郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 加藤 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA11 AA12 AA20
AA21 AA22 AA25 AA28 AA42
BA10 GA04 GA05 GA08 GA27